

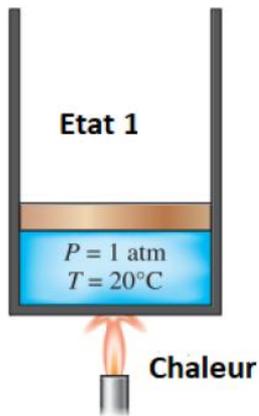
# Chapitre III: Equilibres de phase d'une substance pure

- III.1 Relations générales d'équilibre (Clapeyron et Clapeyron-Clausius)
- III.2 Equilibres liquide-vapeur, liquide- solide et solide -vapeur
- III.3 Equilibres stables et instables et transition de phase
- III.4 Diagrammes généralisés

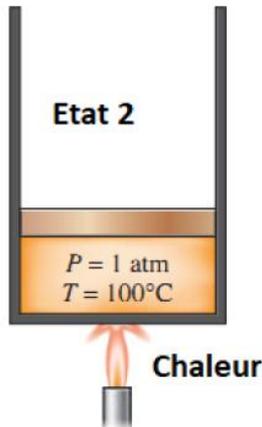
# Substances pures

- Substance pure est une substance de **composition chimique homogène et fixe**. *Ex.* eau, azote, hélium et CO<sub>2</sub>.
- Un **mélange homogène** de divers éléments ou composants chimiques est également considéré comme une substance pure. *Ex.* mélange eau-vapeur

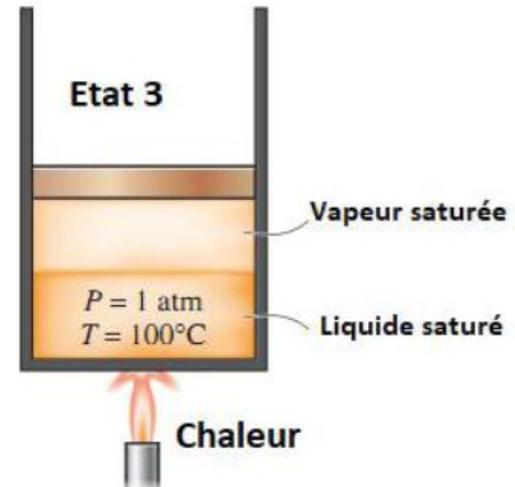
## ☐ *Equilibre des phases vapeur-liquide-solide*



- $T$  augmente rapidement
  - $V$  augmente légèrement
  - $P = \text{Cst}$
- liquide **sous refroidi**.

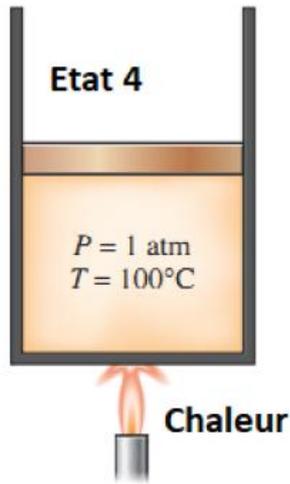


- $Q$  vaporise une partie du liquide
- changement de phase L-Vapeur



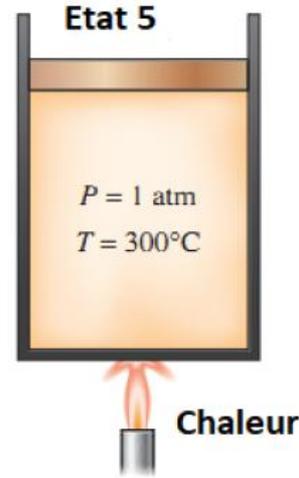
- une forte augmentation du  $V$
- la vaporisation se poursuit jusqu'à la dernière goutte du liquide

# Substances pures



**Liquide saturé:** C'est un liquide sur le point de se vaporiser.

**Vapeur saturée:** C'est une vapeur sur le point de se condenser.



- le cylindre entier est rempli de vapeur.
- Toute perte de  $Q$  provoque la condensation

Vapeur surchauffée

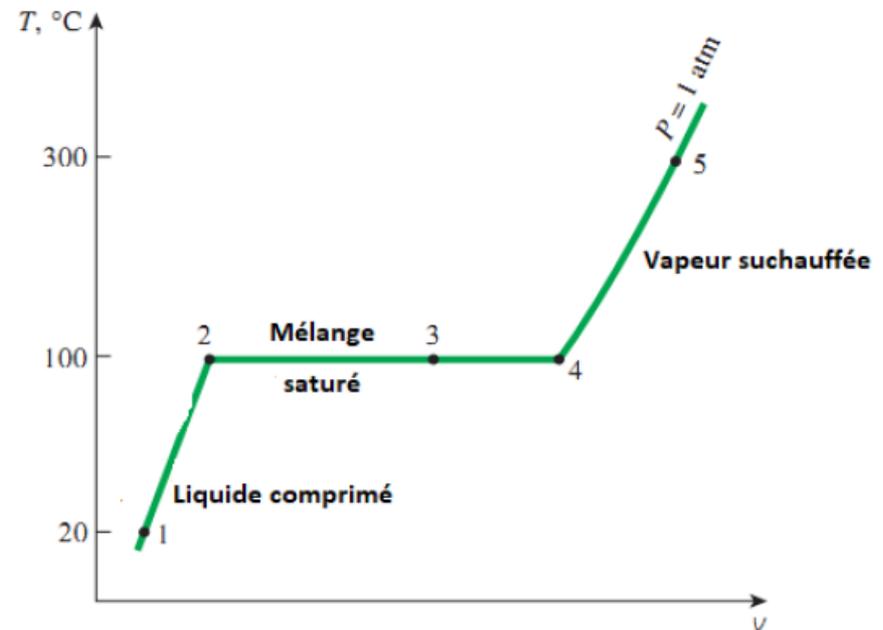
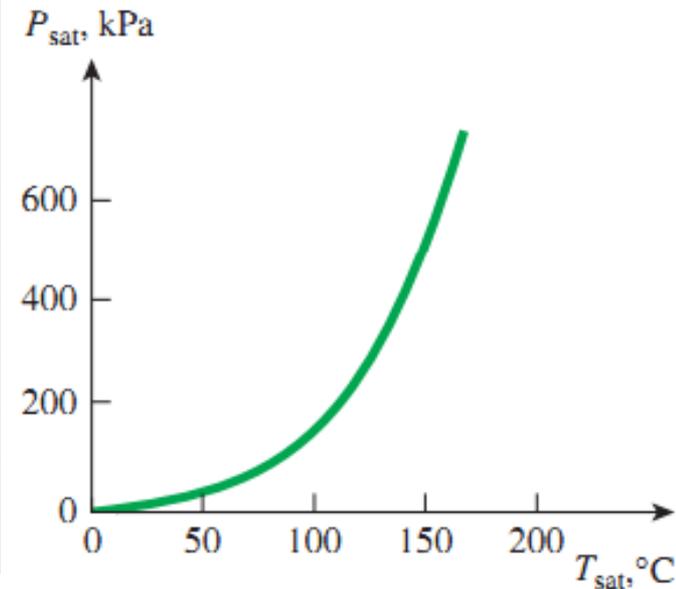


Diagramme  $(T,v)$  pour un procédé de chauffage à  $P$  constante

# Substances pures

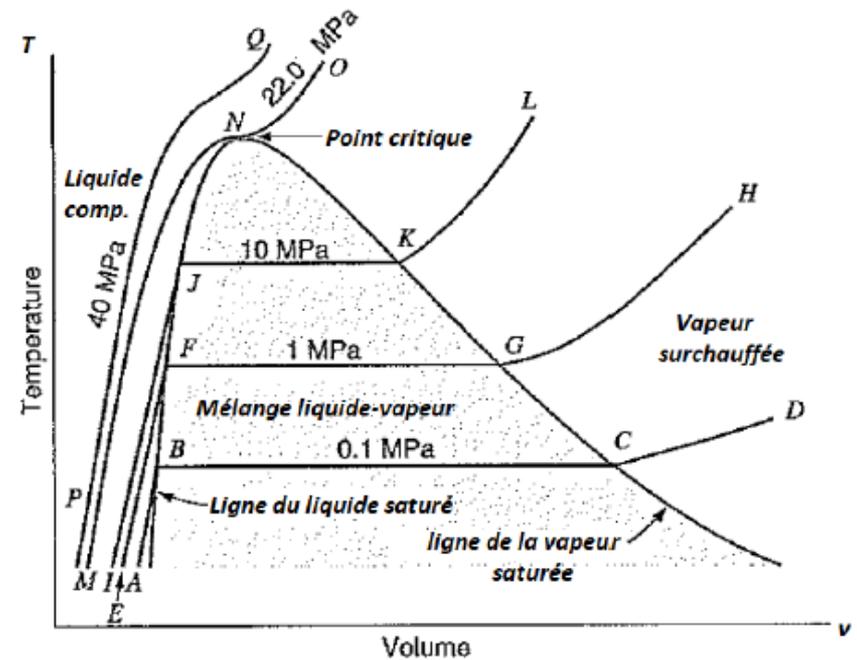
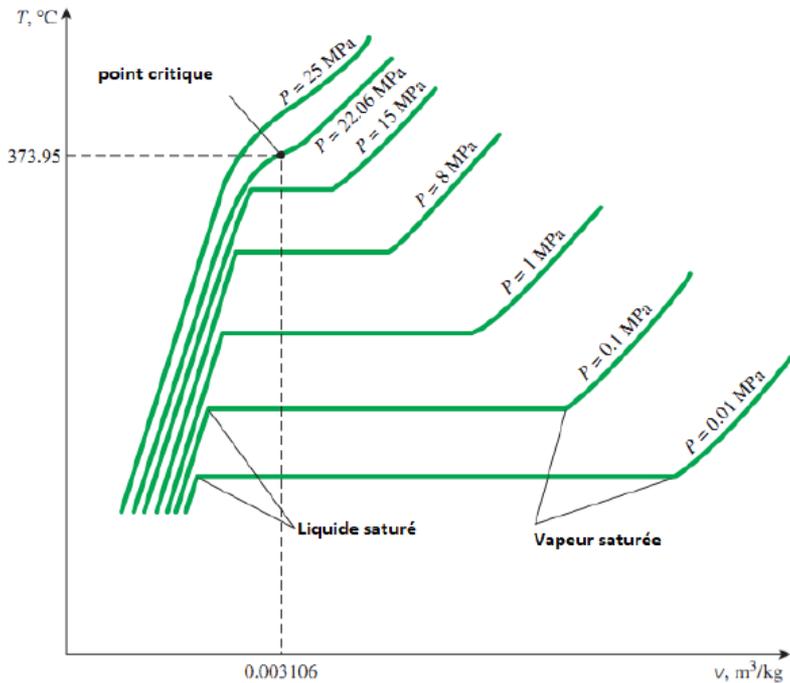
T °C	P <sub>saturation</sub> kPa	T °C	P <sub>saturation</sub> kPa
-10	0.260	25	3.17
-5	0.403	30	4.25
0	0.611	40	7.38
5	0.872	50	12.35
10	1.23	100	101.3 (1 atm)
15	1.71	150	375.8
20	2.34	200	1554



Variation de la pression de saturation de l'eau en fonction de la température

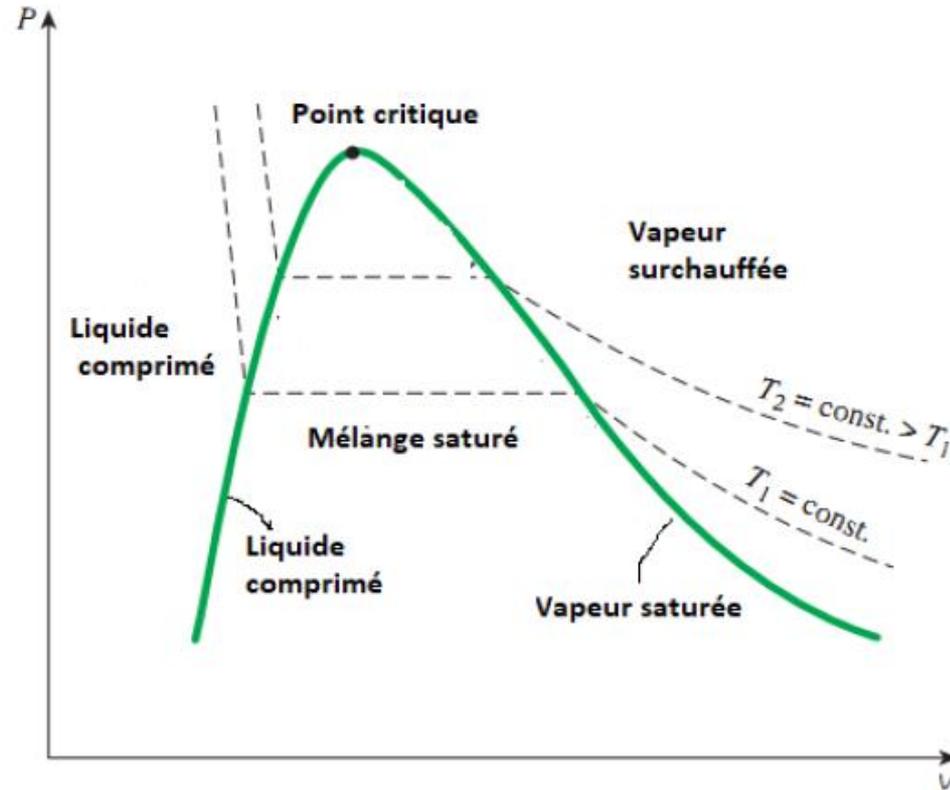
# Substances pures

- Le processus de changement de phase de l'eau à différentes pressions.



- quand la pression augmente, la ligne de saturation continue de se rétrécir pour devenir un point.
- Ce point est appelé **point critique** (pour l'eau  $P_{cr} = 22,06 \text{ MPa}$ )

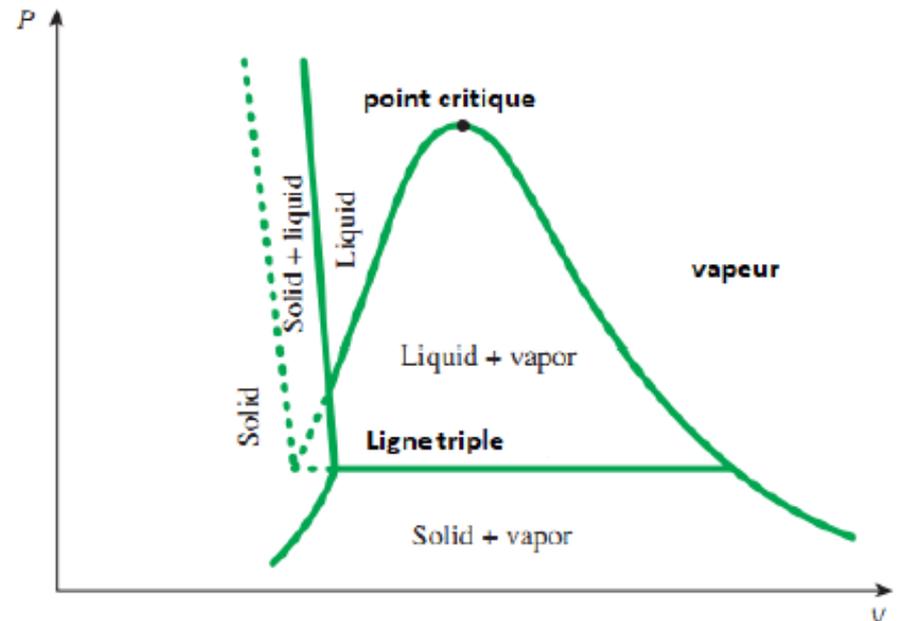
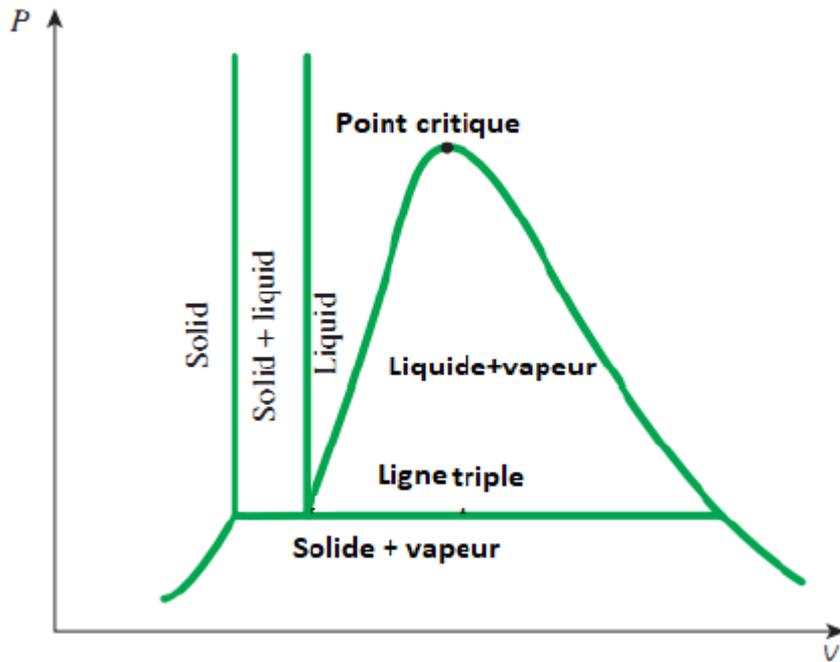
# Substances pures



- La forme générale du diagramme  $p$ - $V$  d'une substance pure ressemble beaucoup au diagramme  $T$ - $V$ , mais les lignes de isothermes sur ce diagramme ont une tendance de baisse.

# Extension des diagrammes pour inclure la phase solide

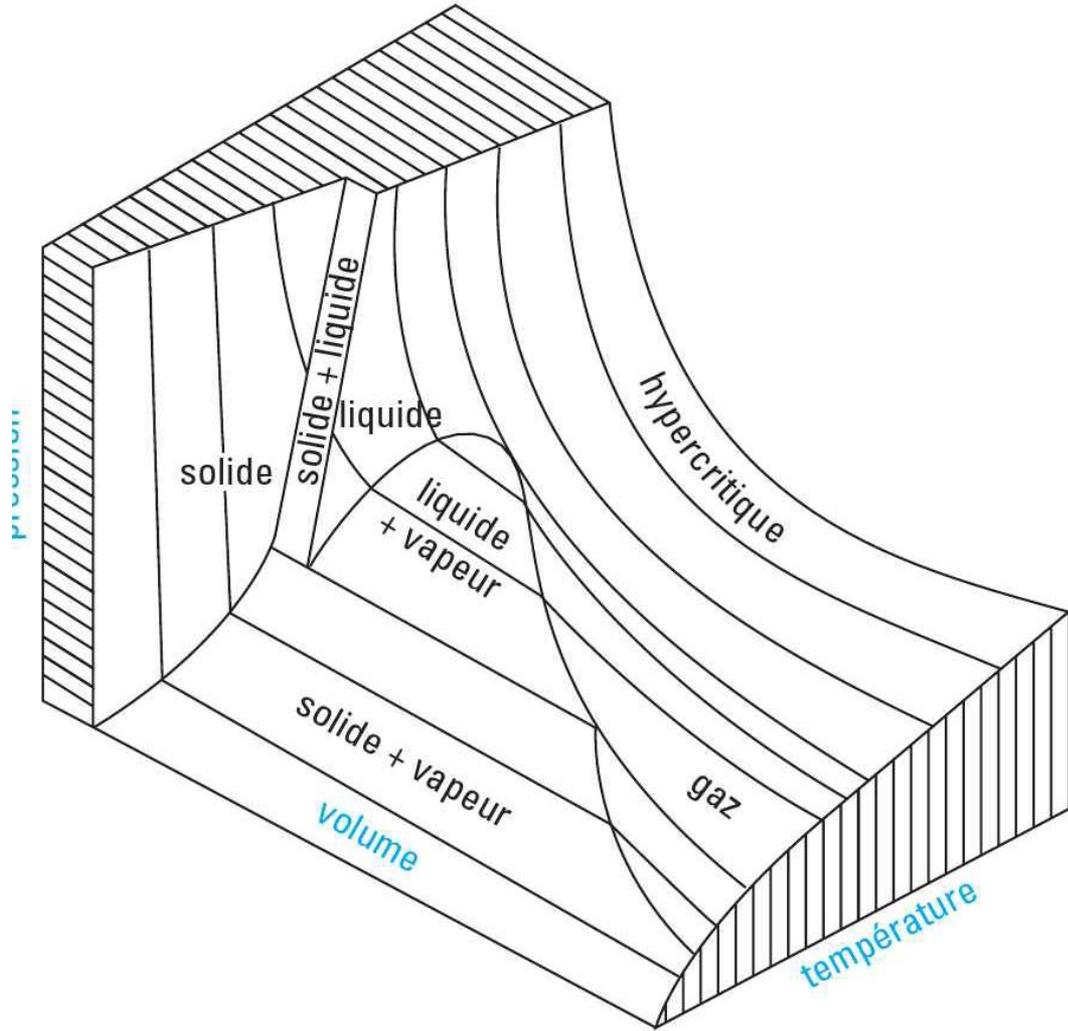
En chauffant le système précédent, en prenant 1 kg de glace. Le diagramme  $P$ - $v$  pour les substances pure peut se présenter selon l'effet de la congélation sur le volume de la substance.



- *Diagramme  $P$ - $v$  pour les substances qui subit une contraction lors de la congélation*

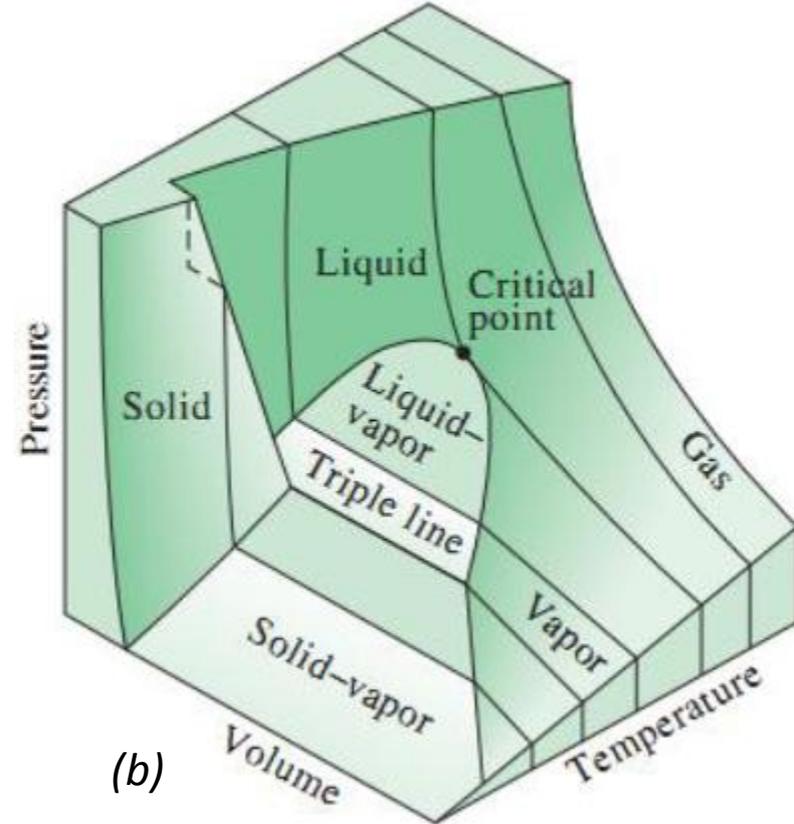
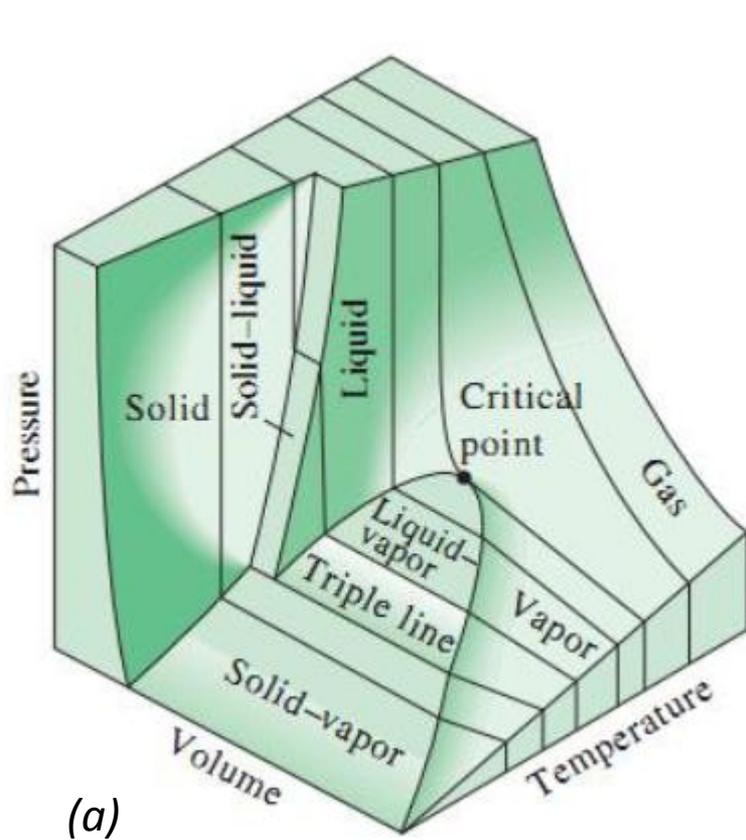
*Diagramme  $P$ - $v$  pour les substances qui subit une détente lors de la congélation*

# Pression



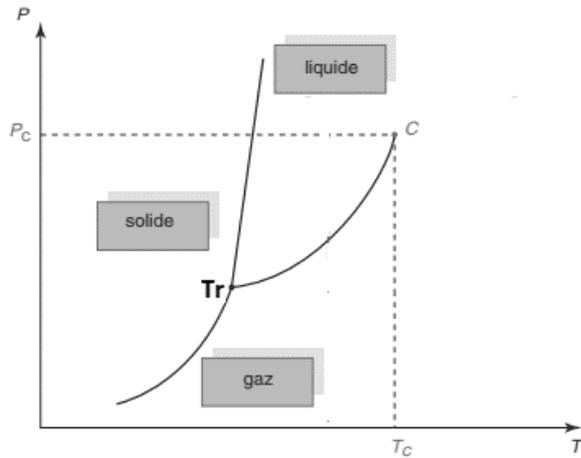
volume

# Diagramme $p$ - $V$ - $T$

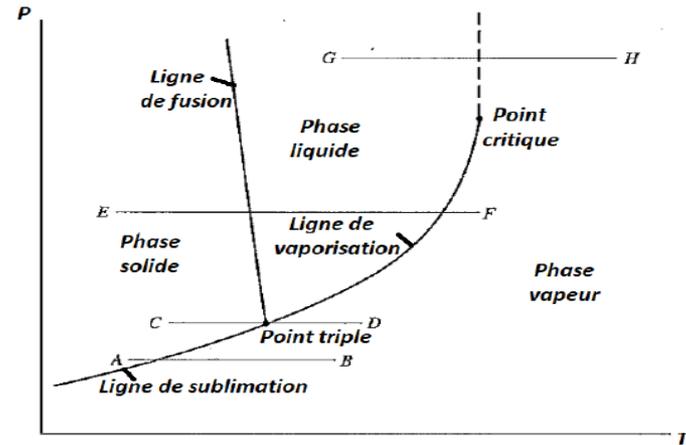


- Diagramme  $P$ - $v$ - $T$  pour les substances qui subit une contraction (a) ou une détente (b) lors de sa congélation.

# Diagramme p-T



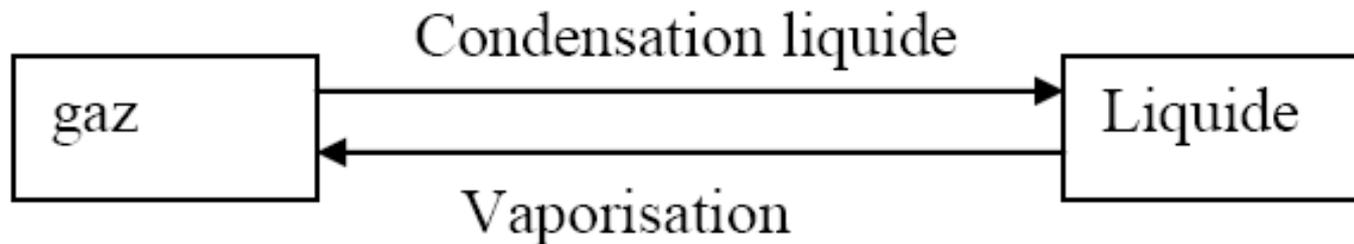
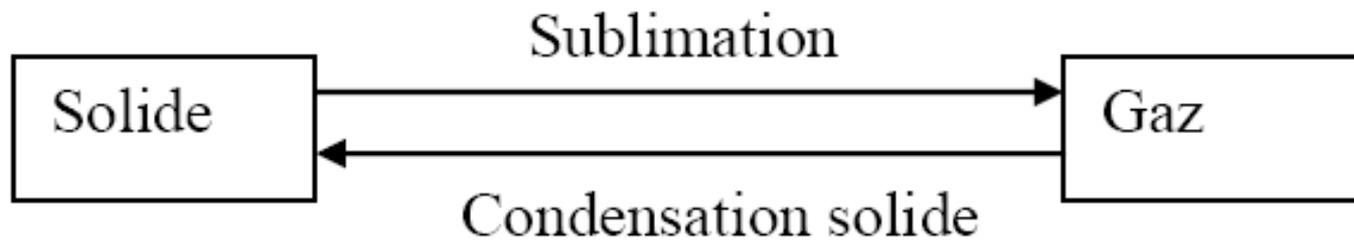
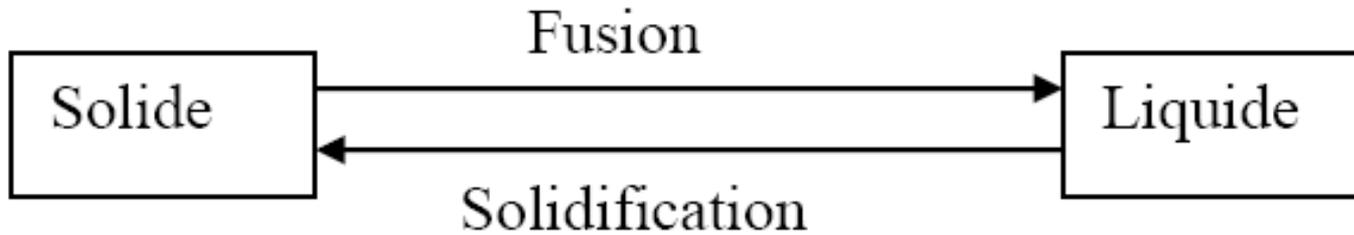
cas général



Cas particulier de l'eau

- Le point triple où coexistent les trois phases du corps pur qui sont en équilibre.
- Le point critique au-delà duquel il n'est plus possible de distinguer l'état liquide et l'état vapeur.
- Appelé aussi diagramme des phases. Les trois phases sont séparées par trois lignes.
  - La ligne de sublimation sépare l'état solide de l'état vapeur.
  - La ligne de vaporisation sépare l'état liquide de l'état vapeur.
  - La ligne de fusion sépare l'état solide de l'état liquide

# *Les différents changements de phase de la matière*



## Condition d'équilibre du corps pur

Lorsqu'un corps pur est en équilibre à la température  $T$  et à la pression  $p$  dans deux phases différentes, alors son **potentiel chimique est le même dans chaque phase.**

Par exemple lors d'un équilibre de fusion :

$$B, \text{ solide} = B, \text{ liquide}, \text{ on a : } \mu(B, s) = \mu(B, \ell).$$

De même pour un équilibre de vaporisation :

$$B, \text{ liquide} = B, \text{ gaz}, \text{ on a : } \mu(B, \ell) = \mu(B, g).$$

Lorsque le corps pur est présent sous trois phases dans les conditions expérimentales du point triple, alors :

$$\text{sous } p_{\mathcal{T}}, T_{\mathcal{T}} : \quad \mu(B, s) = \mu(B, \ell) = \mu(B, g).$$

Les courbes de changement d'état sont croissantes dans le diagramme  $P = f(T)$

La pente de cette courbe est donnée par la formule de Clapeyron

# Relation de Clapeyron

La relation de Clapeyron s'écrit :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{1 \rightarrow 2}}{T(V_{m2} - V_{m1})}$$

$\Delta H$  enthalpie molaire de changement d'état du corps pur B  
de la phase 1 à la phase 2 ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$V_m$  volume molaire du corps pur B ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$p$  pression (Pa)

$T$  température (K)

Cette relation donne la pente de la courbe de changement d'état en fonction de la température, de l'enthalpie molaire de changement d'état et de la différence des volumes molaires des deux phases envisagées.

# Relation de Clapyron

- Cas de la sublimation  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{1 \rightarrow 2}}{T(V_{m2} - V_{m1})}$

$\Delta H = L =$  Chaleur latente de changement d'état

on a:  $V(\text{phase condensée}) \ll V(\text{vapeur}) = V_2 :$

Or,

$$V_2 = \frac{RT}{P}$$

Gaz parfait)

$$\frac{dP}{dT} \approx \frac{L_{1,2}}{TV_2}$$

→  $\frac{dP}{dT} = L_{1,2} \frac{P}{RT^2}$  et  $\frac{d \ln P}{dT} = \frac{L_{1,2}}{RT^2}$

Si on intègre cette équation sur un intervalle suffisamment petit, c'est -à-dire  $L_{1,2}$  est indépendant de T, on a :

$$\ln P = -\frac{L_{1,2}}{RT} + C$$

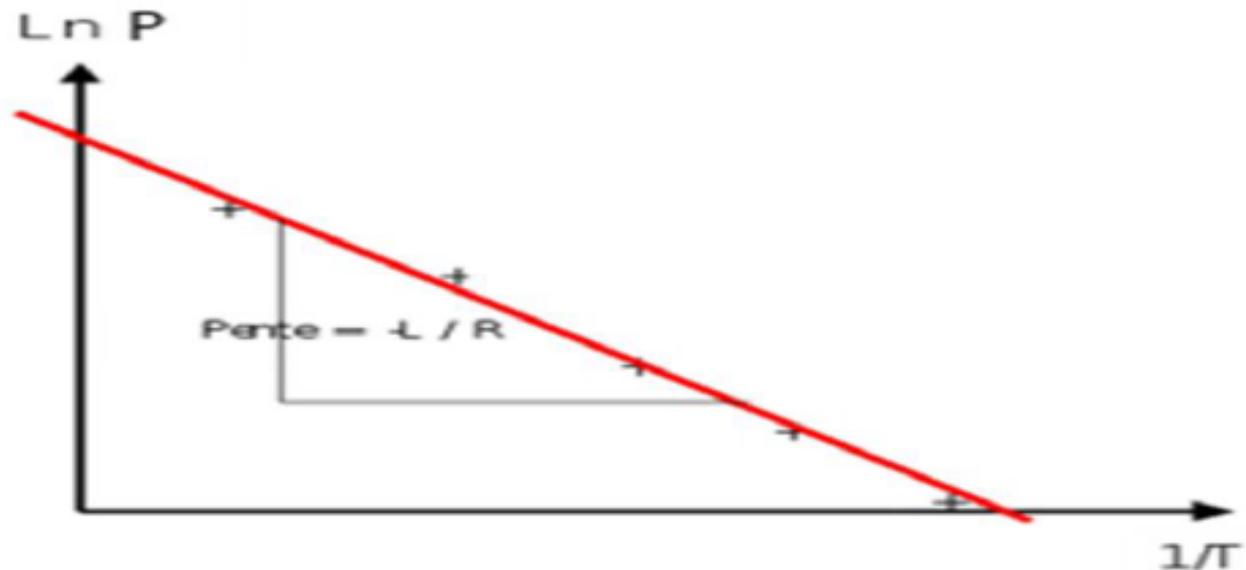
Formule  
d'YOUNG

# Formule d'Young

$$\ln P = -\frac{L_{1,2}}{RT} + C$$

Formule  
d'YOUNG

N.B.: la pente de cette équation est définie par: **Pente =  $-L_{1,2}/R$** , et permet la détermination graphique de la chaleur latente:  $L_{1,2}$  (voir le tracé ci-après).



**Variation de  $\ln P = f(1/T)$**

# Relation de Clapeyron à l'équilibre de fusion

- La réaction de fusion d'un corps pur A est représentée par l'équation:  
$$(A_{sol}) \rightleftharpoons (A_{liq})$$
- Sous une pression donnée, la coexistence entre la phase solide et la phase liquide d'un corps pur a lieu à une température d'équilibre appelée température de fusion  $T_{fus}$ .
- La courbe de fusion est la variation de la pression d'équilibre  $P_{éq}$  avec la température de fusion  $T_{fus}$ .
- La relation de Clapeyron appliquée à l'équilibre de fusion s'écrit :

- $$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{fus} = \frac{\Delta_{fus}S}{V_m^{liq} - V_m^{sol}} = \frac{\Delta_{fus}H}{T(V_m^{liq} - V_m^{sol})} \quad \text{donc} \quad dP = \frac{\Delta_{fus}H}{(V_m^{liq} - V_m^{sol})} \frac{dT}{T}$$

- Si on suppose que dans  $[T, T_1]$ ,  $\Delta_{fus}H$ ,  $V_m^{liq}$  et  $V_m^{sol}$  sont constants:

- $$\int_{P(T_1)}^{P(T)} dP = \frac{\Delta_{fus}H}{(V_m^{liq} - V_m^{sol})} \int_{T_1}^T \frac{dT}{T} \Rightarrow P(T) = P(T_1) + \frac{\Delta_{fus}H}{(V_m^{liq} - V_m^{sol})} \ln \frac{T}{T_1}$$

# Relation de Clapeyron à l'équilibre de vaporisation

- La réaction de vaporisation d'un corps pur A est : ( )  $\rightleftharpoons$  (gaz)
- En général, ( $V_m^{gaz} \gg V_m^{liq}$ ) , dans ce cas, la relation de Clapeyron appliquée à l'équilibre de vaporisation s'écrit :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{vap} = \frac{\Delta_{vap}H}{T(V_m^{gaz} - V_m^{liq})} = \frac{\Delta_{vap}H}{TV_m^{gaz}}$$

- Si le gaz est un gaz parfait:  $V_m^{gaz} = \frac{RT}{P_{\acute{e}q}}$

$$\frac{dP}{dT} = P \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} \Rightarrow \frac{dP}{P} = \Delta H_{vap} \frac{dT}{RT^2}$$

- Donc si  $\Delta H_{vap} = \text{cst}$  on trouve :

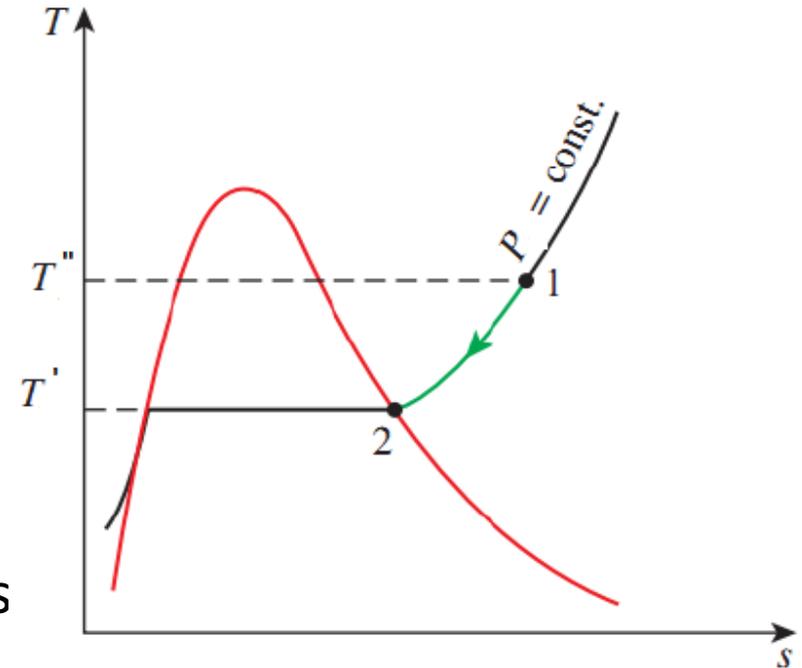
$$\int_{P(T_1)}^{P(T)} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \int_{T_1}^T \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln \frac{P(T)}{P(T_1)} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right)$$

- Cette relation est connue sous le nom de la relation de

**Clausius-Clapeyron**

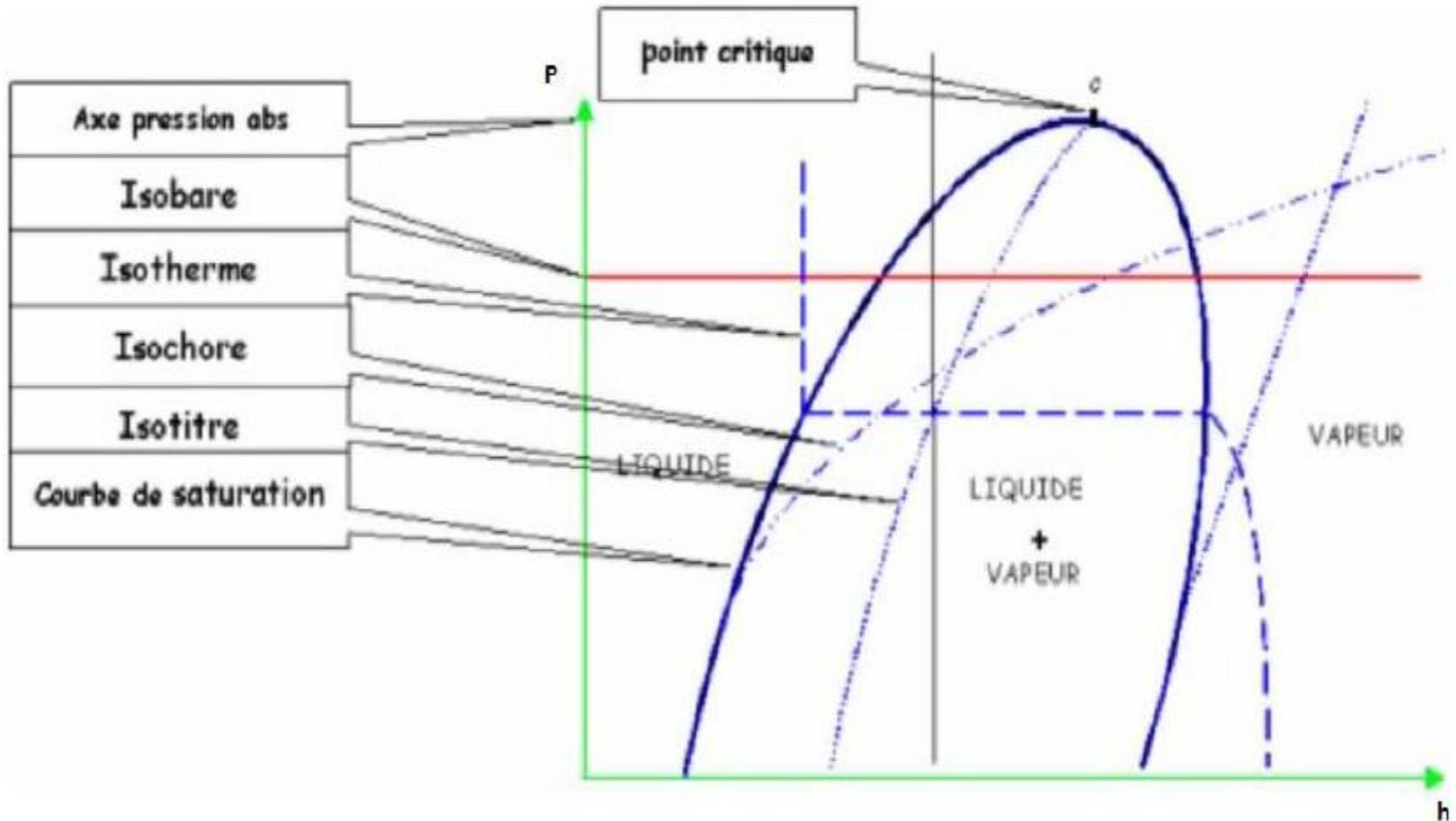
# Diagramme entropique

Son allure générale est représenté sur la figure ci-dessous, caractérisé par :

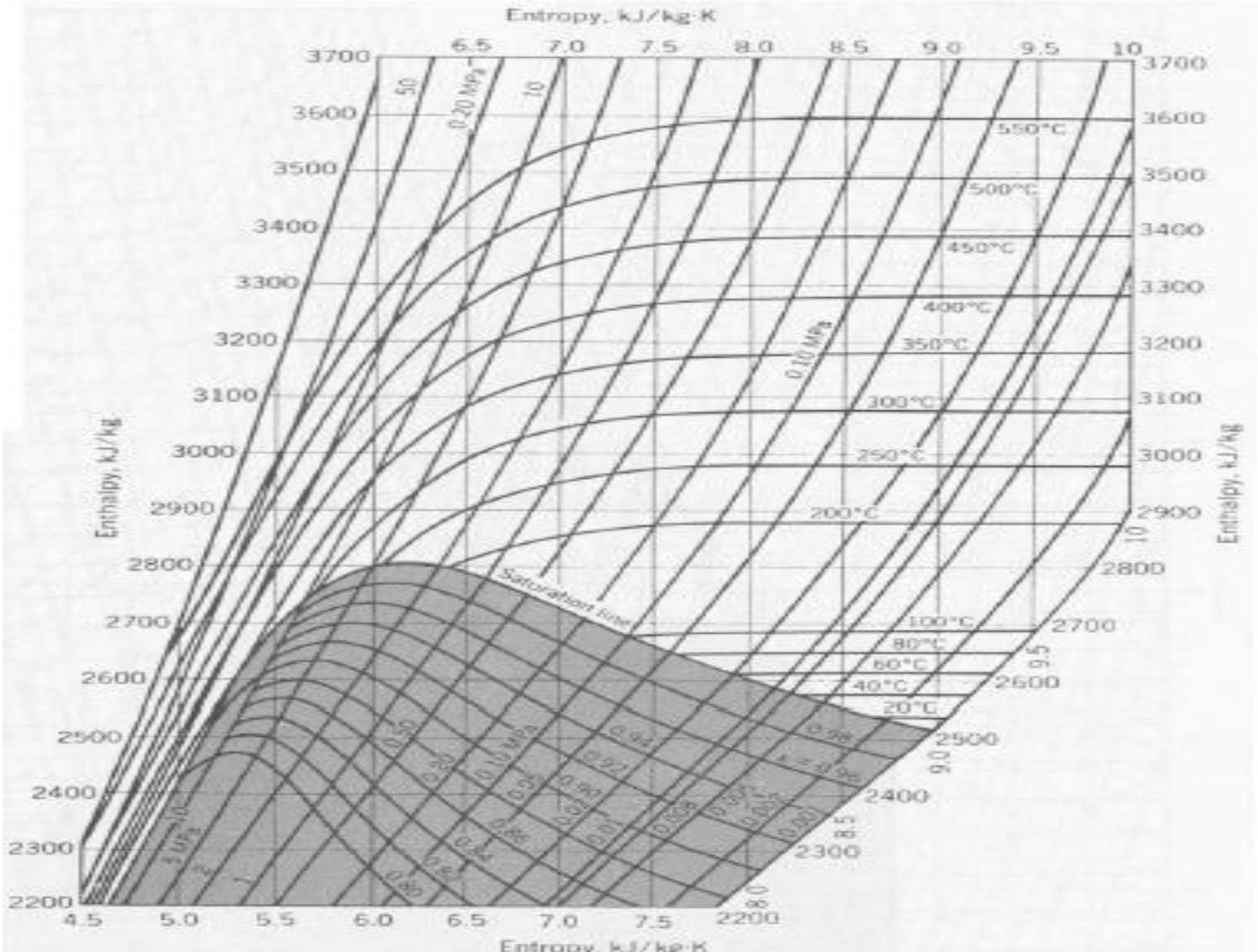


- Les isothermes : droites horizontales
- Les isentropique : droites verticales.
- Les isobares : dans la zone du mélange, les isobares sont représentées par des droites horizontales. Tandis que dans la zone liquide et dans la zone vapeur, les isobares sont représentées par des courbures.

# Diagramme enthalpique P-h



# Diagramme de Mollier h-s



# Tables des propriétés thermodynamiques

- Pour la plupart des substances pures, les relations entre les propriétés thermodynamiques sont trop complexes pour être exprimé par des équations simples. Par conséquent, les propriétés sont fréquemment présentées sous forme de tableaux.
- En général, Ces tables donnent six propriétés pour les substances pures  $T$ ,  $P$ ,  $v$ ,  $h$ ,  $u$  et  $s$ .

Eau saturée												
Temp., $T$ °C	Sat. press., $P_{\text{sat}}$ kPa	Specific volume, $\text{m}^3/\text{kg}$		Internal energy, kJ/kg			Enthalpy, kJ/kg			Entropy, kJ/kg·K		
		Sat. liquid, $v_f$	Sat. vapor, $v_g$	Sat. liquid, $u_f$	Evap., $u_{fg}$	Sat. vapor, $u_g$	Sat. liquid, $h_f$	Evap., $h_{fg}$	Sat. vapor, $h_g$	Sat. liquid, $s_f$	Evap., $s_{fg}$	Sat. vapor, $s_g$
0.01	0.6117	0.001000	206.00	0.000	2374.9	2374.9	0.001	2500.9	2500.9	0.0000	9.1556	9.1556
5	0.8725	0.001000	147.03	21.019	2360.8	2381.8	21.020	2489.1	2510.1	0.0763	8.9487	9.0249
10	1.2281	0.001000	106.32	42.020	2346.6	2388.7	42.022	2477.2	2519.2	0.1511	8.7488	8.8999
15	1.7057	0.001001	77.885	62.980	2332.5	2395.5	62.982	2465.4	2528.3	0.2245	8.5559	8.7803
20	2.3392	0.001002	57.762	83.913	2318.4	2402.3	83.915	2453.5	2537.4	0.2965	8.3696	8.6661

$v_f$  : volume spécifique du liquide saturé.

$v_g$  : volume spécifique de la vapeur saturée       $v_{fg} = v_g - v_f$

$h_{fg}$  : enthalpie de vaporisation (chaleur latente de vaporisation)

# État mélange liquide –vapeur

- Au cours d'un processus de vaporisation, une partie de la substance est sous forme liquide saturé tandis que l'autre partie est sous forme vapeur saturée. Pour bien étudier ce mélange, il faut connaître les proportions du liquide et de la vapeur dans ce mélange.
- Pour cela, on définit une nouvelle propriété appelée *titre du mélange x*. *Le titre du mélange est défini comme étant le rapport entre la masse de la vapeur contenue dans le mélange et la masse totale du mélange.*

$$x = \frac{m_V}{m_T}$$

$$m_T = m_V + m_L$$

: la masse de la vapeur contenue dans le mélange.

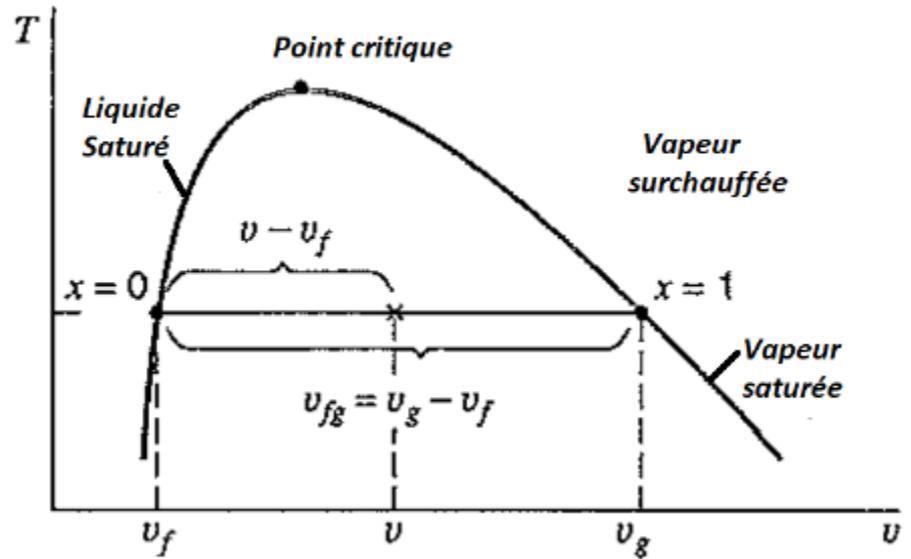
: la masse du liquide contenue dans le mélange.

: la masse totale du mélange.

# Titre du mélange

$$v = v_f + xv_{fg}$$

$$v_{fg} = v_g - v_f$$



# Variance

- La variance est le nombre de paramètres intensifs que l'on peut faire varier de façon indépendante sans changer la nature du système. Pour un corps pur, la variance  $v$  s'exprime simplement :

$$v = 3 - \varphi$$

- $\varphi$  est le nombre de phases du corps pur en équilibre.
  - $v=0$  pour un corps pur sous 3 phases en équilibre (domaine triphasé:  $\varphi = 3$ ), il s'agit d'un équilibre invariant. Le **point triple** d'un corps pur ne laisse aucun degré de liberté car il n'existe qu'à une seule température et une seule pression et un volume bien déterminés.
  - $v=1$  pour un corps pur sous 2 phases en équilibre (domaine biphasé :  $\varphi = 2$ ). Il s'agit d'un équilibre monovariant.
  - $v=2$  Pour un gaz seul en équilibre thermodynamique, (domaine monophasé :  $\varphi = 1$ ) . Il s'agit d'un équilibre divariant.